

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018346

International filing date: 09 December 2004 (09.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-411534
Filing date: 10 December 2003 (10.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 10 February 2005 (10.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

15.12.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 1 0 日
Date of Application:

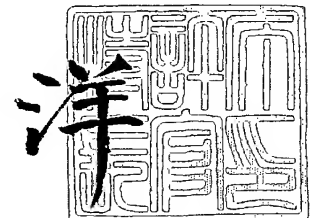
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 1 1 5 3 4
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 4 1 1 5 3 4]

出 願 人 住友金属工業株式会社
Applicant(s): パレス化学株式会社

2 0 0 5 年 1 月 2 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 A50610
【提出日】 平成15年12月10日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C10M169/04
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号 住友金属工業株式会社内
 【氏名】 篠木 健一
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区福浦 1 丁目 1 1 番地 1 6 パレス化学株式会社内
 【氏名】 森 静男
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区福浦 1 丁目 1 1 番地 1 6 パレス化学株式会社内
 【氏名】 田中 和雄
【特許出願人】
 【識別番号】 000002118
 【氏名又は名称】 住友金属工業株式会社
【特許出願人】
 【識別番号】 391045668
 【氏名又は名称】 パレス化学株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100108800
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 星野 哲郎
 【電話番号】 03-5524-2323
【選任した代理人】
 【識別番号】 100101203
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 山下 昭彦
 【電話番号】 03-5524-2323
【選任した代理人】
 【識別番号】 100104499
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 岸本 達人
 【電話番号】 03-5524-2323
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 131968
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0213930

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

固体潤滑剤 10～40 質量%、水分散性合成樹脂 5～20 質量%、無機酸のアミン塩 0.5～5.0 質量%、および水 50～80 質量%を含有することを特徴とする熱間塑性加工用潤滑剤組成物。

【請求項 2】

前記水分散性合成樹脂が、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、カルボキシメチルセルロースのアンモニウム塩から選択される保護コロイドを使用して乳化重合した酢酸ビニル重合体、又は共重合性界面活性剤にて乳化重合した酢酸ビニル重合体、であることを特徴とする請求項 1 に記載の熱間塑性加工用潤滑剤組成物。

【請求項 3】

前記水分散性合成樹脂が

- (A) 主モノマーが 85.0～99.7 質量%
- (B) 官能基含有モノマーが 0.1～10.0 質量%
- (C) 架橋性モノマーが 0～5 質量%
- (D) 共重合性界面活性剤が 0.1～10.0 質量%

からなる成分を重合してなる樹脂であって、前記主モノマーはメタクリル酸エステル又はアクリル酸エステルから選ばれる 2 種以上のモノマーからなり、かつ前記主モノマーへの水の溶解度は 1% 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の熱間塑性加工用潤滑剤組成物。

【請求項 4】

前記官能基含有モノマーの官能基は、カルボキシ基、エポキシ基、アミノ基、及びアセトアセチル基から選択される基であることを特徴とする請求項 3 に記載の熱間塑性加工用潤滑剤組成物。

【請求項 5】

前記共重合性界面活性剤は、アニオン系共重合性界面活性剤である請求項 3 又は 4 に記載の熱間塑性加工用潤滑剤組成物。

【請求項 6】

前記水分散性合成樹脂を構成するモノマー成分に、さらに

- (E) アルコキシシリル基を有する重合性モノマーが 0.01～5.0 質量%含まれることを特徴とする請求項 3～5 のいずれか 1 項に記載の熱間塑性加工用潤滑剤組成物。

【請求項 7】

前記無機酸のアミン塩は、硼酸アミン塩であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の熱間塑性加工用潤滑剤組成物。

【請求項 8】

耐水性試験において 80℃の温度で 15%未満の剥離を示し、かつ、水洗浄性試験において 40℃の温度で 85%以上の剥離を示す請求項 1～7 のいずれかに記載の熱間塑性加工用潤滑剤組成物。

【書類名】明細書

【発明の名称】熱間塑性加工用潤滑剤組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、主としてマンネスマン・マンドレルミルによる継目無鋼管の製造に使用される熱間製管圧延用潤滑剤である。

【背景技術】

【0002】

マンネスマン・マンドレルミルによる継目無鋼管の製造では、加熱された中実ビレットまたはブルームが穿孔機で中空管とされた後、その中空管が連続延伸圧延機により製品管に仕上げられる。延伸圧延機で圧延されるとき、加熱された中空管にマンドレルバーを挿入した後、圧延機の穴型ロール数段とマンドレルバーの間隙の調整によって中空管が連続的に延伸される。このとき、マンドレルバーと中空管の摩擦軽減や焼付防止のため様々な潤滑剤が使用されている。

【0003】

このような高温における熱間加工では、黒鉛、窒化硼素、雲母等の層状固体潤滑剤が用いられるのが通例であり、また、これらの固体潤滑剤を工具に塗布し被膜を形成して用いることも数多く提案されている。これらの提案によれば、確かに耐水性があり、ロール冷却水にて剥離や洗い流されたりしないし、潤滑性もほとんど問題無い潤滑剤が提供される。

【0004】

しかし、スプレーブースやその周辺設備、マンドレルバー搬送コンベヤーに付着した潤滑剤も乾燥すると耐水性が出て、堆積すると容易に洗浄することが出来ず、作業環境が悪化する。また、潤滑剤が機器に堆積すると保守点検が出来ないばかりか故障の原因となり不具合が生じる。

【0005】

かかる不都合に対する対策として、例えば特許文献1及び特許文献2には水可溶性のポリマーを使用した潤滑剤組成物が提案されている。また、特許文献3には、ポリマーを使用しない潤滑剤組成物が提案されており、これらは乾燥後も確かに容易に水洗浄が可能である。

【0006】

【特許文献1】特公昭62-34358号公報

【特許文献2】特願昭56-147297号公報

【特許文献3】特開平8-325584号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

近年の継目無製管工場は、過去のものに比べて格段に良好な作業環境、設備環境を考慮した設計に改善されてきてはいるものの潤滑剤は依然として上記のような従来のものを使用している。すなわち、潤滑性能を主体にした潤滑剤では、ロール冷却水に対する耐水性が必要となることからスプレーブースやその周辺設備、マンドレルバー搬送コンベヤーに付着し、作業環境の悪化や機器に支障をきたすことになる。一方、水による洗浄を可能とした特許文献1～3に開示されている潤滑剤は、80℃以上の温度の高いマンドレルバーにスプレー塗布されて乾燥被膜を形成しても、ロール冷却水にて容易に剥離または洗い流されて、本来の潤滑性を十分に発揮することが出来ないため、潤滑性不足による焼付や、バーの損傷、などが発生したり、摩擦係数が高くなって製管自体が出来なくなってしまうという問題があった。

【0008】

そこで本発明は、80℃以上の高い温度では、ロール冷却水により剥離あるいは洗い流されることなく潤滑個所にとどまって潤滑性能を発揮し、一方40℃未満の低い温度では

耐水性を持たず、周辺機器に堆積することなく水により洗浄することが容易な熱間塑性加工用潤滑剤組成物を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記課題は通常の技術常識に従えば二律背反するものである。すなわち通常二つの液相が存在するとき、これら二相は高温では混合あるいは相溶しやすく、低温になるほど次第に混合あるいは相溶が困難となるからである。本発明者等は鋭意研究の結果、上記二律背反する課題を解決するため、高温で機能する固体潤滑剤を基本として、これに特定の水分散性合成樹脂と無機酸のアミン塩とを配合することにより、本来の潤滑性能を損なわずに作業環境の改善および設備の故障対策を実現できる事を見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0010】

かくして第一の本発明によれば、固体潤滑剤 10～40 質量%、水分散性合成樹脂 5～20 質量%、無機酸のアミン塩 0.5～5.0 質量%、および水 50～80 質量%を含有することを特徴とする熱間塑性加工用潤滑剤組成物が提供される。

【0011】

前記水分散性合成樹脂は、前記水分散性合成樹脂が、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、カルボキシメチルセルロースのアンモニウム塩から選択される保護コロイドを使用して乳化重合した酢酸ビニル重合体、又は共重合性界面活性剤にて乳化重合した酢酸ビニル重合体、であることが好ましい。

【0012】

また、前記水分散性合成樹脂は、

- (A) 主モノマーが 85.0～99.7 質量%
- (B) 官能基含有モノマーが 0.1～10.0 質量%
- (C) 架橋性モノマーが 0～5 質量%
- (D) 共重合性界面活性剤が 0.1～10.0 質量%

からなる成分を重合してなる樹脂であって、前記主モノマーはメタクリル酸エステル又はアクリル酸エステルから選ばれる 2 種以上のモノマーからなり、かつ前記主モノマーへの水の溶解度は 1% 以下であることも好ましい。

【0013】

また、本発明において「官能基含有モノマー」における官能基は特に限定されるものではないが、カルボキシ基、エポキシ基、アミノ基、及びアセトアセチル基のうちのいずれかであることが好ましい。

【0014】

さらに前記共重合性界面活性剤は、アニオン系共重合性界面活性剤であることが好ましい。

【0015】

また、前記水分散性合成樹脂にさらに、

- (E) アルコキシシリル基を有する重合性モノマーが 0.01～5.0 質量%含まれることも好ましい。

【0016】

前記無機酸のアミン塩は、硼酸アミン塩であることが好ましい。

【0017】

さらに、上記各熱間塑性加工用潤滑剤組成物は、耐水性試験において 80℃の温度で 15% 未満の剥離を示し、かつ、水洗浄性試験において 40℃の温度で 85% 以上の剥離を示すことが好ましい。40℃以下にて耐水性が有ると、通常の工場雰囲気温度では設備等に付着した潤滑剤は乾燥し、その被膜は耐水性を保持し、洗浄水にて洗浄できなくなるからであり、80℃以上にて耐水性が無いと、80℃以上に加熱されたマンドレルバーに塗布され乾燥被膜を形成しても耐水性を保持できず、ロール冷却水にて剥離現象や洗い流され現象を生じ本来の潤滑性を保持できないからである。

【0018】

ここに「耐水性試験」とは、調整した熱間塑性加工用潤滑剤組成物試料を、所定温度に加熱した所定形状の試片に 100 g/m^2 の付着量になるようにスプレー塗布し、恒温槽にて5分間乾燥後、図1に示すように、試片11を最下点での速度が 2 m/秒 となるよう、約1秒間に1往復の割合でスイングさせ、固定された水スプレーノズル12より、水压 0.2 MPa 、流量 10 L/min にて70回、 $20^\circ\text{C} \sim 25^\circ\text{C}$ の水をかけて、被膜の付着/剥離状況を評価するものである。

【0019】

また、「水洗浄性試験」とは、調整した熱間塑性加工用潤滑剤組成物試料を、所定温度に加熱した試片に約 100 g/m^2 の付着量になるようにスプレー塗布し、24時間室温乾燥後、図2に示すように、潤滑剤組成物を塗布した試片21の表面に、水スプレーノズル22より、水压 0.2 MPa 、流量 10 L/min にて水 ($20^\circ\text{C} \sim 25^\circ\text{C}$) を連続して1分間掛け続けて、被膜の付着/剥離状況を評価するものである。

【0020】

付着量の測定は、精密天秤を使用して、予め試験片毎に試験前重量を測定しておき、試験後に水分乾燥後の試験片重量からこれを差し引いて付着量を求めることにより行う。上記各熱間塑性加工用潤滑剤組成物は、耐水性試験および水洗浄性試験において 80°C の温度では5%未満の剥離を示し、かつ、 40°C の温度では95%以上の剥離を示すことができる。

【発明の効果】**【0021】**

以上に説明したように、本発明によれば、 80°C 以上の高い温度では、ロール冷却水により剥離あるいは洗い流されることなく潤滑個所にとどまって潤滑性能を発揮し、一方 40°C 未満の低い温度では耐水性を持たず、周辺機器に堆積することなく水により洗浄することが容易な熱間塑性加工用潤滑剤組成物を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】**【0022】**

本発明の熱間塑性加工用潤滑剤組成物の必須成分は、固体潤滑剤、水分散性合成樹脂、及び無機酸のアミン塩である。以下にこれらの各成分に分けて説明する。

【0023】**(1) 固体潤滑剤**

固体潤滑剤は本発明に必須であり、例えば、黒鉛、天然雲母、人造雲母、窒化硼素、ベントナイト、バーミキュライトなどの層状化合物が使用できる。固体潤滑剤の粒径はスプレー可能な範囲内であれば使用できるが、好ましくは平均粒径が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。純度は80質量%以上のものが使用可能であるが、好ましくは90質量%以上のものが望ましい。これらの固体潤滑剤は、潤滑剤組成物全量基準で10～40質量%含まれる。固体潤滑剤の量が10質量%以上であると十分な潤滑性が得られ、製品内面に筋疵を発生させたり工具表面に疵を与えたりすることがなく、また固体潤滑剤の量が40質量%以下であると、スプレー性が良好で、潤滑面に均一かつ十分な量の潤滑剤を供給することができるので好ましいからである。

【0024】**(2) 水分散性合成樹脂**

水分散性合成樹脂は、本発明の熱間塑性加工用潤滑剤組成物中でミクロ的固形分として存在する。かかる固形分の組成としては、例えば酢酸ビニル樹脂や、アクリル系樹脂を使用することができる。これら樹脂は単独で使用することも、または酢酸ビニル系モノマーとアクリル系モノマーとの共重合体のように、共重合した樹脂を使用することもできる。さらに被膜乾燥後の耐水性向上を目的にスチレンモノマーを配合することも可能である。水分散性合成樹脂は、 80°C 以上のマンドレルバーに付着、乾燥した際の耐水性の点から、潤滑剤組成物全量基準で5質量%以上であるのが好ましく、また、上記固体潤滑剤の潤滑性発揮、環境適性、経済性の観点からの20質量%以下であることが好ましい。本発明に

においては、80℃以上で耐水性に優れた被膜を形成し、かつ40℃以下で水にて容易に洗浄可能であるという効果と、被膜乾燥後の耐水性を良好にするという効果を、無機酸のアミン塩との組み合わせにより発揮しやすいという観点から、特定の方法で重合した酢酸ビニル樹脂や、アクリル系樹脂が好ましく用いられる。以下それについて説明する。

【0025】

(a) 酢酸ビニル樹脂

本発明の酢酸ビニル樹脂は、保護コロイドや界面活性剤を使用して乳化重合することにより、水分散性合成樹脂となる。使用される保護コロイドとしては、乳化重合の際に一般的に使用される物質、例えばポリビニルアルコール等が挙げられるが、中でもヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、カルボキシメチルセルロースのアンモニウム塩を使用するのが好ましい。これらは特に無機アミン塩として硼酸アミン塩を使用したときに、硼酸アミン塩による保護コロイドのゲル化を防止することが出来る点で好ましい。界面活性剤としては、通常の乳化重合に使用する一般的な界面活性剤を使用することも出来るが、耐水性の観点からは、共重合性界面活性剤を用いることが好ましい。ここで、「共重合性界面活性剤」とは、重合性モノマーと共重合可能な重合性基を有し、かつ界面活性剤として作用する官能基を分子内に有する化合物をいう。例えば

- ・アルキルアリルスルホコハク酸ナトリウム（「エレミノールJS-2」として三洋化成工業（株）より入手可能）、
- ・ポリオキシプロピレンメタクリロイル硫酸ナトリウム（「エレミノールRS-30」として三洋化成工業（株）より入手可能）、
- ・ポリオキシエチレンノニルフェノキシアリルオキシプロパン硫酸塩（「アデカリアンPN-10」として旭電化工業（株）より入手可能）、
- ・ α -スルホ- ω -〔2-（1-プロペニル）-4-ノニルフェノキシ〕ポリオキシエチレンアンモニウム塩（「アクアロンHS-10」および「アクアロンHS-20」として第一工業製薬（株）より入手可能）、
- ・ α -ヒドロ- ω -〔2-（1-プロペニル）-4-ノニルフェノキシ〕ポリオキシエチレン（「アクアロンRN-10」、「アクアロンRN-20」および「アクアロンRN-50」として第一工業製薬（株）より入手可能）、
- ・アルキルアリルオキシヒドロキシプロピルスルホコハク酸塩（「ラテムルS-180A」として花王（株）より入手可能）

などのほか、ポリオキシエチレンアルキルプロペニルフェニルエーテル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンポリベンジルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルプロペニルフェニルエーテルなどが使用できる。また、上記保護コロイドや共重合性界面活性剤と、一般的な界面活性剤とを併用しても良い。

【0026】

(b) アクリル系樹脂

本発明で使用するアクリル系樹脂としては、下記（A）～（D）成分を重合することにより得られる樹脂が好ましく用いられる。

【0027】

（A）主モノマー：

本発明における主モノマーとは、メタクリル酸エステル又はアクリル酸エステルから選択される2種以上のモノマーで且つ、その組み合わせへの水の溶解度が1.0質量%以下のものである。水への溶解度1.0質量%以下としたのは、重合した合成樹脂の耐水性がモノマーの水への溶解度に起因するところが大きいからである。モノマーの具体例として、例えば、メタクリル酸エステルとしてはメタクリル酸メチル（溶解度0.99質量%）、メタクリル酸n-ブチル（溶解度0.30質量%）、メタクリル酸シクロヘキシル（溶解度0.27質量%）アクリル酸エステルとしては、アクリル酸エチル（溶解度1.5質量%）アクリル酸n-ブチル（溶解度0.7質量%）、アクリル酸2-エチルヘキシル（溶解度0.14質量%）、が挙げられるが、これら以外にも、2種以上配合したものへの

水の溶解度が 1.0 質量%以下であれば使用できる。水分散性合成樹脂中、主モノマーの含有量は、被膜形成能の点から 85.0 以上が好ましく、耐水性、密着性の点からは 99.7 質量%以下であることが好ましい。

【0028】

(B) 官能基含有モノマー:

本発明においては、マンドレルバーに対する密着性を向上させるために官能基含有モノマーが添加される。本発明における官能基含有モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、などのカルボキシル基を含有しているモノマー、グリシジルメタクリレートなどのエポキシ基を含有しているモノマー、ジエチルアミノエチルメタクリレートなどのアミノ基を含有しているモノマー、アリルアセテート、アセトアセトキシエチルメタクリレートなどのアセトアセチル基を含有するモノマーなどが使用できる。水分散性合成樹脂中、官能基含有モノマーの含有量は、密着性の観点から 0.1 質量%以上であるのが好ましく、また、耐水性の観点から 10.0 質量%以下であるのが好ましい。さらに好ましくは 1.0~5.0 質量%である。

【0029】

(C) 架橋性モノマー:

架橋性モノマーは、被膜の強度を増すと同時に耐水性をも向上させる目的で配合する。本発明における架橋性モノマーとは、分子内に重合活性点を 2 つ以上有するモノマーであり、例えば、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、テトラアリルオキシエタン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレートなどが使用できる。被膜強度が十分にある場合は配合しなくても良いが、被膜強度および耐水性の観点から、少量添加するのが好ましく、具体的には、水分散性合成樹脂中、架橋性モノマーの含有量は、0~5 質量%、さらには 0.1~3.0 質量%であるのが好ましい。

【0030】

(D) 共重合性界面活性剤:

共重合性界面活性剤は、上記酢酸ビニル樹脂の重合に使用した共重合性界面活性剤と同じであり、具体例もまた同じである。これを添加することで、80℃以上での耐水性を良好にすることができる。共重合性界面活性剤の中で、特にアニオン系共重合性界面活性剤がより好ましい。これらの化合物は、単独若しくは混合物として使用できる。水分散性合成樹脂中、共重合性界面活性剤の含有量は、0.1~10.0 質量%、さらに好ましくは 0.5~5 質量%である。本発明の共重合性界面活性剤には、一般的に使用される界面活性剤、例えばジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウムの様なアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテルのようなノニオン系界面活性剤を少量併用することもできる。

【0031】

(E) アルコキシシリル基を有する重合性モノマー:

上記アクリル系樹脂を構成する成分(A)~(D)に加え、本発明においては、さらにアルコキシシリル基を有する重合性モノマーを使用することができる。アルコキシシリル基を有する重合性モノマーとしては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどを使用できる。アルコキシシリル基を有する重合性モノマーは、水分散性樹脂が乾燥後に粒子を架橋(粒子間架橋)することを目的に配合するものである。水に合成樹脂が分散しているときには重合しないようにする必要があり、同時に、40℃以下にて乾燥した被膜では重合しても耐水性が出来る限りでないような添加量にしなければならないことから、これらアルコキシシリル基を有する重合性モノマーの使用量は、(A)~(E)のアクリル樹脂を構成するモノマー成分全体に対して 0.01~5.0 質量%、好ましくは 0.05~3.0 質量%である。

【0032】

(3) 無機酸のアンモニウム塩

無機酸のアミン塩は水分散性合成樹脂被膜の40℃以下における洗浄を容易にするための必須成分である。本発明に使用している合成樹脂のみでも一定の洗浄は可能であるが、十分な洗浄効果を得るには高圧水を長時間噴射することを要する。従って本発明においては、容易な洗浄を実現するために、無機酸のアミン塩を添加する。本発明において、無機酸のアミン塩としては水に可溶であれば特に限定はしないが、無機酸としては硼酸、モリブデン酸、タングステン酸などが使用できる。特に硼酸は優れた効果を発揮するので好ましく使用される。アミンとしてはモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、エチルモノエタノールアミン、ジメチルエタノールアミンなどが使用できる。無機酸のアミン塩の配合量は、洗浄性の効果の点から潤滑剤組成物全量基準で0.5質量%以上であるのが好ましく、また高温における耐水性劣化防止の観点から、5.0質量%以下であるのが好ましい。特に好ましくは1.0～3.0質量%である。

【0033】

(4) その他の成分

乾燥被膜を調整するため、エチレングリコールブチルエーテル、1,2,4-トリメチルペンタジオール1,3-モノイソブチレートなどのグリコールを適宜選択して添加することも耐水性が妨げられない範囲で可能である。その他、本発明の熱間塑性加工用潤滑剤組成物の粘度を調整するため増粘剤、泡立ちを抑制するための消泡剤、腐敗を防止するための防腐剤、殺菌剤、固体潤滑剤を分散するための湿潤剤、分散剤などを適宜配合することが出来る。

【実施例】

【0034】

以下実施例を挙げて本発明を詳細に説明する。

ー潤滑剤性能試験ー

<潤滑剤試料の調整>

水55質量%に、表1～3の水分散性合成樹脂組成45質量%を混合して乳化重合した組成物(A)～(K)、(X)、及び(Y)を得た。この乳化重合した水分散性合成樹脂(A)～(K)、(X)、及び(Y)を用いて表4～7の実施例1～16と比較例1～12にかかる潤滑剤試料を調整した。

【0035】

水分散性合成樹脂組成(A～D)

【0036】

【表1】

組成	(A)	(B)	(C)	(D)
酢酸ビニル	95.0	94.0	92.0	95.0
ヒドロキシエチルセルロース	5.0	—	—	2.0
カルボキシメチルセルロースのNa塩	—	6.0	—	—
カルボキシメチルセルロースのアンモニウム塩	—	—	8.0	—
共重合成界面活性剤3	—	—	—	3.0

【0037】

水分散性合成樹脂組成(E～J)

【0038】

【表 2】

組成	(E)	(F)	(G)	(H)	(I)	(J)
MMA	64.6	63.0	—	50.0	43.0	41.3
CHMA	—	—	70.0	—	—	30.3
n-BMA	—	15.0	—	20.0	25.0	—
EA	—	—	—	—	—	—
BA	27.4	—	8.0	23.0	10.0	10.3
2EHA	—	15.0	10.0	—	10.0	15.5
アクリル酸	2.0	1.5	1.5	2.0	3.0	0.2
グリシジルメタクリレート	—	1.5	—	1.0	1.0	—
アセトアセトキシエチルアクリレート	—	—	4.0	—	—	—
ビニルトリメキシシラン	1.0	—	1.0	—	—	—
γ-メタクリロキシプロピルトリメキシシラン	—	0.2	0.2	0.1	0.2	—
ジビニルベンゼン	1.0	—	2.0	0.5	2.0	—
ジアリルフタレート	—	1.0	—	—	1.0	—
共重合成界面活性剤 *1	4.0	—	—	—	—	—
共重合成界面活性剤 *2	—	—	3.3	2.9	—	—
共重合成界面活性剤 *3	—	2.8	—	—	4.8	2.4
一般の界面活性剤 *4	—	—	—	0.5	—	—

MMA:メチルメタクリレート

CHMA:シクロヘキシルメタクリレート

n-BMA:n-ブチルメタクリレート

EA:エチルアクリレート

BA:ブチルアクリレート

2EHA:2エチルヘキシルアクリレート

【0039】

水分散性合成樹脂組成 (K、X、Y)

【0040】

【表 3】

組成	K	X	Y
MMA	68.2	82.0	35.0
CHMA	—	—	—
n-BMA	—	—	—
EA	—	—	55.0
BA	—	—	—
2EHA	28.3	5.0	—
アクリル酸	0.2	2.0	2.5
グリシジルメタクリレート	—	—	1.5
アセトアセトキシエチルアクリレート	—	—	1.0
ビニルトリメトキシシラン	—	—	1.0
γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	—	—	—
ジビニルベンゼン	—	5.0	2.0
ジアリルフタレート	—	3.0	—
共重合成界面活性剤 * 1	—	—	—
共重合成界面活性剤 * 2	3.3	—	2.0
共重合成界面活性剤 * 3	—	—	—
一般の界面活性剤 * 4	—	3.0	—

* 1 : アルキルアリルスルホコハク酸ナトリウム (商品名 : エレミノール JS-2 三洋化成(株)製)

* 2 : ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸アンモニウム (商品名 : アクアロン HS-20 第一工業製薬(株)製)

* 3 : α-スルホ-ω- (1- (ノニルフェノキシ) メチル-2- (2-プロペニルオキシ) エトキシ・ポリ (オキシ-1, 2-エタンジイル) のアンモニウム塩 (商品名 : アデカリアソープ SE10N 旭電化(株)製)

* 4 : ポリオキシアルキレン・アルキル・エーテル硫酸エステル塩 (商品名 : ニューコール 707-SF 日本乳化剤(株)製)

【0041】

潤滑剤組成 (実施例 1 ~ 10)

【0042】

【表 4】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
水分散性合成樹脂(A)	7.50	10.00	—	—	—	—	—	—	—	—
水分散性合成樹脂(B)	—	—	15.00	—	—	—	—	—	—	—
水分散性合成樹脂(C)	—	—	—	6.00	—	—	—	—	—	—
水分散性合成樹脂(D)	—	—	—	—	10.00	—	—	—	—	—
水分散性合成樹脂(E)	—	—	—	—	—	10.00	—	—	7.50	—
水分散性合成樹脂(F)	—	—	—	—	—	—	18.00	—	—	—
水分散性合成樹脂(G)	—	—	—	—	—	—	—	5.00	—	—
水分散性合成樹脂(H)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8.00
水分散性合成樹脂(I)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
タングステン酸モノエタノールアミン	2.00	—	—	—	—	—	—	—	2.00	—
硼酸のモノエタノールアミン	—	1.50	2.50	0.50	2.00	1.00	3.00	0.50	—	1.50
黒鉛	25.00	25.00	15.00	15.00	20.0	30.00	30.00	20.00	25.00	25.00
増粘剤	0.80	0.80	1.00	1.50	1.00	1.00	1.00	1.50	1.00	0.80
防腐剤	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	—	0.10	0.10	—	0.10
消泡剤	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	—	—	0.01	—	0.01
分散剤	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	1.00	0.50	0.50	1.00	1.00
水	64.09	62.09	65.89	76.39	66.39	57.00	47.40	72.39	63.50	63.59

【0043】

潤滑剤組成(実施例11~16)

【0044】

【表 5】

	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
水分散性合成樹脂(E)	7.00	—	—	—	—	—
水分散性合成樹脂(F)	—	15.00	—	—	—	—
水分散性合成樹脂(G)	—	—	10.00	—	—	—
水分散性合成樹脂(I)	—	—	—	15.00	—	—
水分散性合成樹脂(J)	—	—	—	—	8.00	—
水分散性合成樹脂(K)	—	—	—	—	—	12.00
硼酸のモノエタノールアミン	1.00	2.00	1.50	1.50	1.50	1.00
黒鉛	10.00	25.00	—	25.00	15.00	25.00
窒化ボロン	5.0	—	—	—	—	—
K四珪素マイカ	—	—	20.00	—	—	—
天然金マイカ	—	—	—	—	5.00	—
増粘剤	1.50	1.0	1.00	1.00	1.00	1.00
防腐剤	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
消泡剤	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
分散剤	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
水	74.39	55.89	66.39	56.39	68.39	59.89

【0045】

潤滑剤組成 (比較例1~6)

【0046】

【表 6】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
水分散性合成樹脂(e)	10.00	—	—	—	—	25.00
水分散性合成樹脂(g)	—	25.00	—	—	—	—
水分散性合成樹脂(i)	—	—	10.00	—	—	—
水分散性合成樹脂(l)	—	—	—	4.00	5.00	—
硼酸のモノエタノールアミン	0.2	6.0	—	1.0	2.0	10.0
黒鉛	50.00	20.00	25.00	8.00	45.00	5.00
窒化ボロン	—	—	—	—	—	—
弗素金マイカ	—	—	—	—	—	—
増粘剤	0.50	1.00	1.00	2.00	0.50	0.50
防腐剤	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
消泡剤	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
分散剤	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
水	38.19	46.89	62.89	83.89	46.39	58.39

【0047】

潤滑剤組成 (比較例 7 ~ 12)

【0048】

【表 7】

	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
市販品(A)	10.00	—	—	—	—	—
市販品(B)	—	15.00	—	—	—	—
市販品(C)	—	—	20.00	—	—	—
水分散性合成樹脂(X)	—	—	—	10.00	—	—
水分散性合成樹脂(Y)	—	—	—	—	8.00	8.00
黒鉛	25.00	20.00	20.00	25.00	25.00	15.00
硼酸のモノエタノールアミン	2.00	—	—	—	—	2.0
窒化ボロン	—	—	5.00	—	—	—
弗素金マイカ	—	—	—	—	—	5.00
増粘剤	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
防腐剤	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
消泡剤	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
分散剤	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
水	60.89	62.89	52.89	62.89	64.89	67.89

市販品 (A) : 酢酸ビニル重合体 (商品名: モビニール 50M クラリアントポリマー(株))

市販品 (B) : アクリル酸エステル系共重合体 (商品名: アロン A104 東亜合成(株))

市販品 (C) : ポリエチレングリコール (商品名: PEG10000 第一工業製薬(株))

【0049】

<評価方法>

(1) 耐水性

調整した潤滑剤組成物を 80℃ に加熱した試片に約 100 g/m² の付着量になるようにスプレー塗布し、5 分間乾燥後、図 1 のように、試片 11 を最下点での速度が 2 m/秒となるよう、約 1 秒間に 1 往復の割合でスイングさせ、固定された水スプレーノズル 12 より、水圧 0.2 MPa、流量 10 L/min の水 (20℃ ~ 25℃) を 20 回掛け続けて、被膜の剥離状況を評価した。

◎: 剥離せず

○: 僅かに剥離 (15% 未満)

△: 50% 程度剥離

×: ほとんど剥離

(2) 水洗浄性

調整した潤滑剤組成物を 40℃ に調製した試片に約 100 g/m² の付着量になるようにスプレー塗布し、24 時間室温乾燥し、図 2 のように、潤滑剤組成物を塗布した試片 21 の表面に、水スプレーノズル 22 より、水圧 0.2 MPa、流量 10 L/min にて水 (20℃ ~ 25℃) を連続して 1 分間掛け続けて、洗浄の状況を評価した。

◎: ほとんど剥離

○: 50% 程度が剥離

△: 僅かに剥離 (15% 未満)

×: 剥離せず

(3) 潤滑性

リング圧縮試験により摩擦係数を評価した

(摩擦係数) ◎: 0.06 未満

○: 0.06 ~ 0.08 未満

△: 0.08 ~ 0.10 未満

×: 0.10 以上

【0050】

<評価結果>

【0051】

【表 8】

	耐水性、水洗浄性		潤滑性	備考
	40℃	60℃	摩擦係数	
実施例1	○	○	◎	
実施例2	○	◎	◎	
実施例3	○	◎	◎	
実施例4	○	◎	◎	
実施例5	○	◎	◎	
実施例6	◎	◎	◎	
実施例7	◎	◎	◎	
実施例8	◎	◎	◎	
実施例9	◎	◎	◎	
実施例10	○	◎	◎	
実施例11	◎	◎	◎	
実施例12	◎	◎	◎	
実施例13	◎	◎	△	
実施例14	○	◎	◎	
実施例15	◎	◎	○	
実施例16	○	◎	◎	
比較例1	—	—	—	スプレー不可
比較例2	×	◎	◎	
比較例3	×	◎	◎	
比較例4	◎	×	○	付着性×
比較例5	—	—	—	スプレー不可
比較例6	◎	×	×	
比較例7	—	—	—	ゲル化
比較例8	×	◎	◎	
比較例9	◎	×	○	
比較例10	○	×	◎	
比較例11	×	×	◎	
比較例12	○	×	○	

【0052】

—実機による評価試験—

5スタンドのマンドレルミルを使用した。素管サイズは、直径が330mm、厚さ27.0～29.0mm、長さ9000～11500mmのものを使用した。マンドレルミル出側サイズは、直径276mm、厚さ12.0～14.0mm、であった。被加工材材質は炭素鋼であった。

【0053】

マンドレルバー直径は250mm、素管の温度は1050～1150℃、マンドレルバー温度80℃とした。使用潤滑剤は、表4の実施例5、表6の比較例5及び6の潤滑剤3種類であった。潤滑剤塗布方法は、スプレー噴射であり、マンドレルバー5本に対して、5000本圧延（バー1本当たり1000パス）した。

実機試験結果

【0054】

【表 9】

潤滑剤	バー損傷本数	内面疵発生数(率)	環境
表4実施例5	0本	0 (0.0%)	水洗浄で悪化なし
表6比較例3	0本	0 (0.0%)	水洗浄できず悪化
表6比較例5	2本	150 (1.5%)	水洗浄で悪化なし

【0055】

(結果)

比較例3は付着性を上げている効果で潤滑性に優れ、マンドレルバー損傷、及び内面疵発生がなかったが、水洗浄ができないため残留する潤滑剤により作業環境が悪化した。

一方、比較例6は水洗浄にて潤滑剤を除去することができるため、作業環境は良好であったが、潤滑剤として潤滑箇所への付着性がないためマンドレルバー損傷、及び、内面疵の発生が増加した。

本発明例である実施例5は80℃以上で付着性を上げているためマンドレルバー損傷、内面疵の発生がともに認められなかった。更に、40℃以下において、水洗浄可能で付着性がないため、環境面の悪化もなく良好であった。

【0056】

以上、現時点において、もっとも、実践的であり、かつ、好ましいと思われる実施形態に関連して本発明を説明したが、本発明は、本願明細書中に開示された実施形態に限定されるものではなく、請求の範囲および明細書全体から読み取れる発明の要旨或いは思想に反しない範囲で適宜変更可能であり、そのような変更を伴う熱間塑性加工用潤滑剤組成物もまた本発明の技術的範囲に包含されるものとして理解されなければならない。

【図面の簡単な説明】

【0057】

【図1】耐水性試験の概略図である。

【図2】水洗浄性試験の概略図である。

【符号の説明】

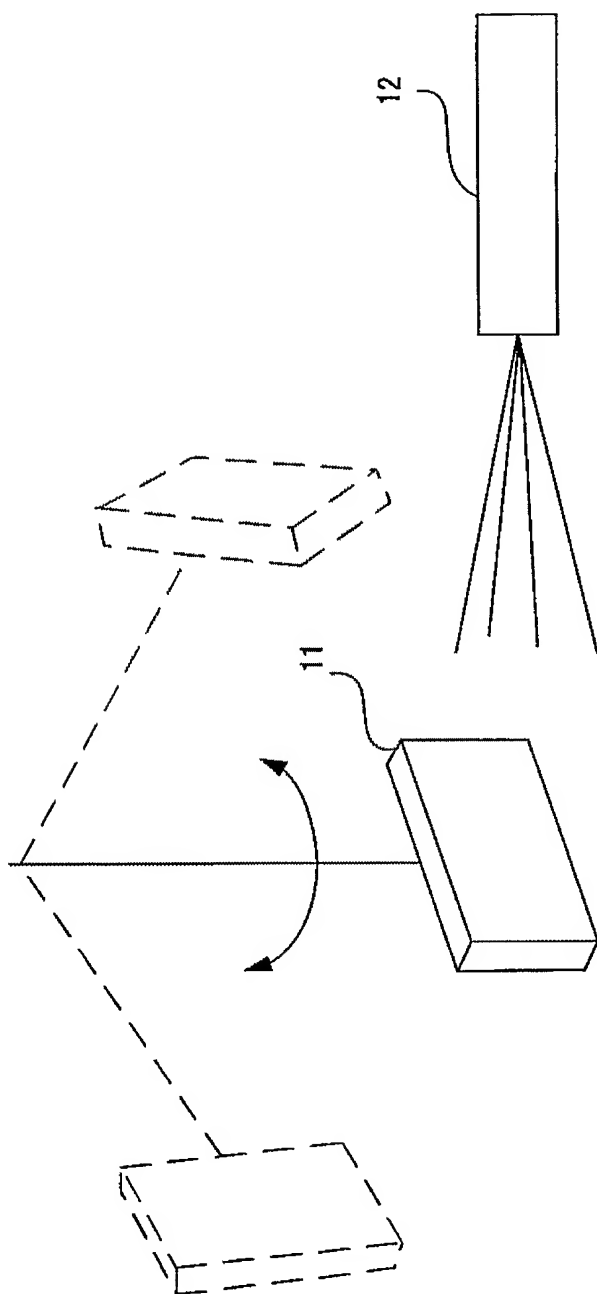
【0058】

11、21：試片

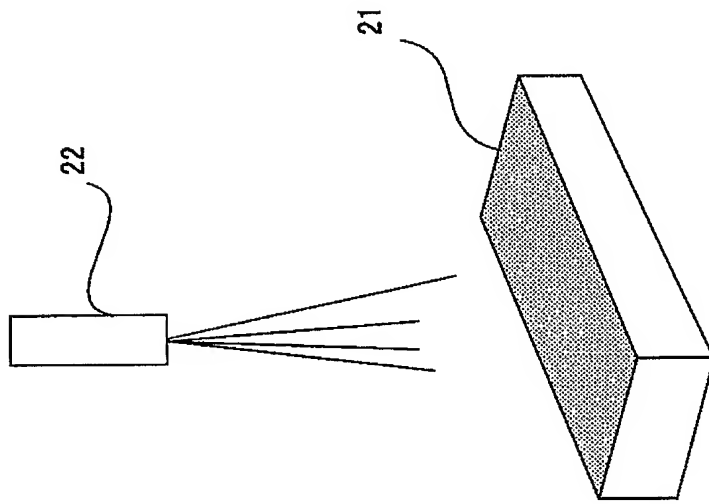
21、22：水スプレーノズル

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 80℃以上の高い温度では、ロール冷却水により剥離あるいは洗い流されることなく潤滑個所にとどまって潤滑性能を発揮し、一方40℃未満の低い温度では耐水性を持たず、周辺機器に堆積することなく水により洗浄することが容易な熱間塑性加工用潤滑剤組成物を提供する。

【解決手段】 固体潤滑剤10～40質量%、水分散性合成樹脂5～20質量%、無機酸のアミン塩0.5～5.0質量%、および水50～80質量%を含有する。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 4 1 1 5 3 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 1 1 8]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 1 6 日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号
氏 名	住友金属工業株式会社

特願 2 0 0 3 - 4 1 1 5 3 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 9 1 0 4 5 6 6 8]

1. 変更年月日

1 9 9 1 年 6 月 2 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県横浜市金沢区福浦 1 丁目 1 1 番地 1 6

氏 名

パレス化学株式会社